

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 5 luglio 1908.

Meccanica. — *Sull'attrazione esercitata da una linea materiale in punti prossimi alla linea stessa.* Nota del Corrispondente T. LEVI-CIVITA.

Nella teoria del potenziale e nelle sue varie applicazioni ha essenziale importanza il comportamento dell'attrazione newtoniana nell'interno o nell'immediata prossimità dell'agente. La questione, esaurientemente trattata per le distribuzioni a tre e a due dimensioni, attende ancora una risposta sistematica per il caso di una linea materiale. La maggior parte degli autori si limita ad osservare che nè la funzione potenziale V , nè le sue derivate si mantengono in generale finite, quando il punto potenziente si avvicina indefinitamente alla linea. Ora è ben chiaro che interessa sapere qualche cosa di più, e precisamente in qual modo tali funzioni diventano infinite, ciò che è messo in evidenza dalle così dette espressioni asintotiche.

Nell'idrodinamica, lo studio dei filetti vorticosi rettilinei o circolari aveva imposto da tempo la considerazione di speciali espressioni asintotiche. Spetta però al sig. Da Rios ⁽¹⁾ il merito di aver per primo istituita una ricerca generale di questo tipo. Egli ha trovato (prescindendo dall'interpretazione idrodinamica, per rilevare soltanto il contenuto analitico) espressioni asintotiche, valide per una linea qualunque, le quali competono a certe tre differenze formate con derivate di potenziali newtoniani (componenti del rotore di un potenziale vettore).

⁽¹⁾ *Sul moto di un liquido indefinito con un filetto vorticoso di forma qualunque.* Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo, tomo XXII, 1906, pp. 117-135.

Il metodo del Da Rios si potrebbe facilmente trasportare a casi analoghi; in particolare alle derivate di un potenziale di linea.

È tuttavia preferibile riprendere la ricerca *ab initio*, sostituendo all'indagine diretta delle tre componenti dell'attrazione quella di un unico elemento: il relativo potenziale V . Con opportuna trasformazione vien fatto di distinguere nella funzione sotto il segno una parte principale ed un termine complementare, il contributo del quale si mantiene finito assieme alle sue prime derivate, anche quando il punto potenziato si avvicina indefinitamente alla linea potenziente.

Eseguendo la effettiva integrazione della parte principale, e riducendo, si ha una espressione asintotica $V^{(a)}$ del potenziale V , *atta alla derivazione*, tale cioè che non soltanto la differenza $V - V^{(a)}$, ma anche le derivate di $V - V^{(a)}$ si mantengono finite. Ciò val quanto dire che le derivate di $V^{(a)}$ forniscono senz'altro le cercate espressioni asintotiche delle componenti dell'attrazione ⁽¹⁾.

Con questo procedimento si ha il vantaggio che tutto è sostanzialmente riassunto in una formola unica, l'eguaglianza asintotica $V = V^{(a)}$, da cui discendono come corollari immediati le particolarizzazioni e combinazioni, che interessano dal punto di vista idrodinamico od elettrodinamico.

Ho così ritrovato, a titolo di esempio, le espressioni asintotiche dovute al Da Rios. Seguirà prossimamente un'applicazione ai campi elettromagnetici puri.

1. *Preliminari.* — Sia L una linea materiale (aperta o chiusa); O un suo punto qualunque; λ un tratto *non nullo* di L , avente uno degli estremi in O ; λ^* un analogo tratto in verso opposto a partire da O , coll'ovvia avvertenza che λ^* viene a mancare, qualora O sia un estremo di L .

Diciamo \mathcal{A} ciò che resta di L , quando se ne tolgono i tratti λ e λ^* (il solo λ , se O è un estremo); dL un generico elemento della linea; μ la densità (lineare) spettante all'elemento; P il punto potenziato, esterno ad L , che faremo poi avvicinare indefinitamente al punto (arbitrariamente prescelto) O di L ; r la distanza fra P e il generico elemento potenziente.

Il potenziale newtoniano dell'attrazione, esercitata dalla linea L su P , può manifestamente scindersi in tre (due, nel caso particolare, in cui O coincide con un estremo di L) addendi, che corrispondono ai tratti λ , λ^* e \mathcal{A} (o, rispettivamente, λ e \mathcal{A}).

⁽¹⁾ Una espressione asintotica del potenziale V , valida per una linea materiale di forma qualunque, si trova nella *Théorie du potentiel newtonien* (Paris, Carré et Naud, 1899, pag. 128) del sig. Poincaré. Va notato tuttavia che tale espressione non è *atta alla derivazione*, essendo ricavata in base alla sola condizione che resti finita la differenza fra essa e V . Non si può quindi pretendere che rimangano finite anche le derivate. Il confronto colla nostra $V^{(a)}$ mostra anzi che ciò in generale non accade.

Ponendo

$$(1) \quad V_{\lambda} = \int_{\lambda} \frac{\mu dL}{r},$$

$$(2) \quad V_{\lambda^*} = \begin{cases} \int_{\lambda^*} \frac{\mu dL}{r} & (\text{se } O \text{ è un punto intermedio}), \\ 0 & (\text{se } O \text{ è un estremo}), \end{cases}$$

$$(3) \quad V_{\Lambda} = \int_{\Lambda} \frac{\mu dL}{r},$$

scriveremo in conformità

$$(4) \quad V = V_{\lambda} + V_{\lambda^*} + V_{\Lambda}.$$

Occupiamoci per ora del primo addendo.

2. *Specificazione delle ipotesi concernenti λ .* — Supponiamo che il tratto di linea λ sia regolare; più generalmente, che le coordinate dei suoi punti siano esprimibili come funzioni dell'arco, finite assieme alle loro derivate prime, seconde e terze.

Detta s la lunghezza dell'arco, compreso fra l'estremo O e un punto generico di λ , l la lunghezza totale di λ , sarà $dL = ds$ e la (1) potrà scriversi

$$(1') \quad V_{\lambda} = \int_0^l \frac{\mu(s)}{r} ds.$$

Supponiamo ancora che la densità $\mu(s)$ sia, in tutto l'intervallo $(0, l)$, funzione finita assieme alle sue derivate prima e seconda. Ciò permette di applicare ad essa lo sviluppo di Maclaurin, arrestato al secondo termine, e porge

$$(5) \quad \mu(s) = \mu_0 + \mu'_0 s + \mu_1 s^2$$

essendo μ_0 e μ'_0 i valori di μ e della sua derivata per $s=0$, e μ_1 una funzione di s , anch'essa finita e continua.

Assumiamo una terna di riferimento coll'origine in O e cogli assi orientati come segue: asse x diretto secondo la tangente, nel senso della linea λ ; asse y secondo la normale principale, nel senso della concavità (a piacere, ove fosse nulla la curvatura); asse z diretto in modo da rendere la terna trirettangola e, diciamo, sinistrorsa.

Indichiamo con ξ, η, ζ le coordinate di un punto generico di λ , e con c il valore della curvatura nel punto O .

Avremo, per $s=0$,

$$\begin{aligned} \xi &= 0, & \eta &= 0, & \zeta &= 0; \\ \frac{d\xi}{ds} &= 1, & \frac{d\eta}{ds} &= 0, & \frac{d\zeta}{ds} &= 0; \\ \frac{d^2\xi}{ds^2} &= 0, & \frac{d^2\eta}{ds^2} &= c, & \frac{d^2\zeta}{ds^2} &= 0, \end{aligned}$$

con che lo sviluppo abbreviato di Maclaurin, arrestato al terzo termine, porge, in tutto l'intervallo $(0, l)$,

$$(6) \quad \begin{cases} \xi = s + s^3 \xi_1, \\ \eta = c \frac{s^2}{2} + s^3 \eta_1, \\ \zeta = s^3 \zeta_1, \end{cases}$$

ξ_1, η_1, ζ_1 rappresentando funzioni di s , finite e continue.

Introduciamo infine: le coordinate x, y, z del punto potenziato P; la sua distanza ε da O; l'inclinazione ϑ di OP sulla direzione positiva x della tangente; l'angolo φ (contato nel verso $y \rightarrow z$), che la proiezione di OP sul piano normale (ad L in O) forma colla direzione positiva y della normale principale.

Sarà evidentemente:

$$(7) \quad x = \varepsilon \cos \vartheta, \quad y = \varepsilon \sin \vartheta \cos \varphi, \quad z = \varepsilon \sin \vartheta \sin \varphi;$$

dopo di che, avendo riguardo alle (6) e ponendo

$$(8) \quad \begin{cases} s^2 \xi_1^2 + 2\xi_1 + s^2 \eta_1^2 + c s \eta_1 + s^2 \zeta_1^2 = \sigma, \\ -2(\xi_1 x + \eta_1 y + \zeta_1 z) = S, \\ \sigma s + S = T, \end{cases}$$

risulta

$$(9) \quad \begin{aligned} r^2 &= (\xi - x)^2 + (\eta - y)^2 + (\zeta - z)^2 = \\ &= s^2 - 2s\varepsilon \cos \vartheta + \varepsilon^2 + (-c y + T s) s^2. \end{aligned}$$

Il nostro scopo è di indagare il comportamento di V_λ quando P si avvicina indefinitamente ad O, quando cioè si fa convergere a zero la distanza ε , pur seguitando — questo si intende bene — a ritenere P esterno alla linea e quindi $\varepsilon > 0$ (senza di che l'integrale (1') sarebbe privo di significato).

Circa le modalità con cui P si avvicina ad O, non faremo ipotesi speciali, come sarebbe l'ammettere che ciò avvenga secondo un determinato cammino.

Ci basterà precisare una limitazione, che risiede nella natura delle cose, ed è la seguente: trattandosi di un punto P esterno alla linea, il suo avvicinamento ad O non può seguire in direzione tangenziale; noi ammetteremo che, al convergere di ε a zero, la direzione OP si mantenga, non soltanto distinta da x , ma addirittura esterna ad un cono rotondo, tracciato attorno ad x con apertura ϑ_0 non nulla. Con tale restrizione, sarà in ogni caso

$$\vartheta_0 < \vartheta < \pi - \vartheta_0$$

e per conseguenza

$$(10) \quad \frac{1}{\operatorname{sen} \vartheta} < \frac{1}{\operatorname{sen} \vartheta_0},$$

essendo $\frac{1}{\operatorname{sen} \vartheta_0}$ una costante finita.

3. La distanza ridotta \mathcal{A} e i rapporti $\frac{s}{\mathcal{A}}, \frac{\varepsilon}{\mathcal{A}}$. — Fissiamo i primi tre termini dell'espressione (9) di r^2 , e poniamo

$$(11) \quad \mathcal{A}^2 = s^2 - 2s\varepsilon \cos \vartheta + \varepsilon^2 = (s - x)^2 + y^2 + z^2.$$

\mathcal{A} può così riguardarsi come ciò che diventa la distanza r , quando vi si pone $c = \xi_1 = \eta_1 = \zeta_1 = 0$, quando cioè, badando alle (6), si passa dalla curva λ alla sua tangente in O (asse delle ascisse). È ben naturale di chiamare \mathcal{A} distanza ridotta (rispetto ad r), in quanto la si ottiene sostituendo ad un punto s della curva λ quel punto della sua tangente (in O), che è situato alla stessa distanza s (da O).

Ciò premesso, ricordiamo la nota identità

$$s^2 - 2s\varepsilon \cos \vartheta + \varepsilon^2 = (s - \varepsilon e^{i\vartheta})(s - \varepsilon e^{-i\vartheta})$$

e osserviamo che i due fattori $s - \varepsilon e^{i\vartheta}$, $s - \varepsilon e^{-i\vartheta}$ sono complessi coniugati, ed hanno quindi moduli eguali. D'altra parte il loro prodotto, che è poi il quadrato di questo modulo, vale \mathcal{A}^2 , a norma della (11). Ciascuno di essi ha dunque \mathcal{A} per modulo. Siccome gli argomenti sono eguali e di segno opposto, potremo porre

$$\begin{aligned} s - \varepsilon e^{i\vartheta} &= \mathcal{A} e^{i\tau} \\ s - \varepsilon e^{-i\vartheta} &= \mathcal{A} e^{-i\tau} \end{aligned}$$

con τ reale (al pari di $s, \varepsilon, \vartheta$, ecc.).

Queste due equazioni, lineari in s ed ε , sono certo indipendenti, dacchè ϑ non può essere zero, nè π . La loro risoluzione porge

$$(12) \quad \begin{cases} s = -\mathcal{A} \frac{\operatorname{sen}(\tau - \vartheta)}{\operatorname{sen} \vartheta}, \\ \varepsilon = -\mathcal{A} \frac{\operatorname{sen} \tau}{\operatorname{sen} \vartheta}, \end{cases}$$

le quali, avuto riguardo alla disuguaglianza (10), mostrano che i rapporti $\frac{s}{\mathcal{A}}, \frac{\varepsilon}{\mathcal{A}}$ si mantengono essenzialmente finiti, comunque varino (anche tendendo a zero) s ed ε . I valori assoluti di questi rapporti ammettono entrambi come limite superiore la costante $\frac{1}{\operatorname{sen} \vartheta_0}$.

4. *Nozione di ordine.* — Sia N un polinomio omogeneo in x, y, z, s , a coefficienti costanti, od anche funzioni essi stessi dei quattro argomenti, da ritenersi finite per tutti i valori di s appartenenti all'arco λ e per un certo campo (x, y, z) , cui supponiamo appartenga l'origine O .

Sia h il grado di N , k un altro intero qualsiasi, e si consideri una frazione del tipo

$$\frac{N}{A^k}.$$

La differenza $h - k = n$ sarà detta *ordine* della funzione.

Ove si osservi che i rapporti

$$\frac{x}{A} = \frac{\varepsilon}{A} \cos \vartheta, \quad \frac{y}{A} = \frac{\varepsilon}{A} \sin \vartheta \cos \varphi, \quad \frac{z}{A} = \frac{\varepsilon}{A} \sin \vartheta \sin \varphi, \quad \frac{s}{A}$$

rimangono finiti [in virtù delle (12) e (10)] anche per $\varepsilon = s = 0$, si riconosce ovviamente che *ogni funzione d'ordine ≥ 0 si conserva finita anche per $x = y = z = s = 0$* . Per un qualsiasi altro sistema di valori del campo considerato la cosa è di per sè evidente, data la natura di N e di A , e il fatto che A si annulla soltanto per $\varepsilon = s = 0$.

È importante notare che *la derivata (rapporto ad x, y, z) di una generica frazione d'ordine n può essere posta sotto la forma di una frazione d'ordine $n - 1$* , purchè, beninteso, si supponga che i coefficienti del polinomio N sieno dotati di derivate finite rapporto ad x, y, z .

Immaginiamo infatti di derivare $\frac{N}{A^k}$ rapporto ad x per es.

Quando si deriva il numeratore N , c'è da tener conto che x vi compare come argomento del polinomio, nonchè (eventualmente) pel tramite dei coefficienti.

Risulteranno perciò due termini, di cui il primo è un polinomio omogeneo di grado $h - 1$, mentre l'altro rimane un polinomio omogeneo di grado h , l'uno e l'altro a coefficienti in generale variabili (funzioni finite di x, y, z, s). Ora si può, in molti modi, risguardare anche il secondo polinomio come omogeneo di grado $h - 1$, anzichè h , bastando all'uopo staccare uno degli h fattori x, y, z, s di ciascun termine e attribuirlo al relativo coefficiente.

La derivazione del numeratore dà in definitiva

$$\frac{N_1}{A^k},$$

dove N_1 è un polinomio (come già N , a coefficienti in generale variabili) di grado $h - 1$.

La derivazione del denominatore \mathcal{A}^k porge, a norma della (11),

$$- \frac{kN}{\mathcal{A}^{k+1}} \frac{x-s}{\mathcal{A}}.$$

Si ha così complessivamente

$$\frac{N_1 \mathcal{A}^2 - kN(x-s)}{\mathcal{A}^{k+2}}.$$

Dacchè \mathcal{A}^2 è un polinomio omogeneo di secondo grado in x, y, z, s , al numeratore compete il grado $h+1$. La frazione è quindi d'ordine

$$h+1 - (k+2) = n-1. \quad \text{c. d. d.}$$

Combinando le due proprietà di derivazione e di comportamento, si ha ancora:

Una funzione d'ordine ≥ 1 si mantiene finita, assieme alle sue derivate (rapporto ad x, y, z), anche per $\varepsilon = s = 0$.

5. *Discriminazione dei termini d'ordine minimo contenuti in $\frac{1}{r}$ e in $\frac{\mu}{r}$.* — In base alle ipotesi del n. 2, c è una costante (curvatura di λ in O) e T una funzione di x, y, z, s , che possiede un limite superiore finito, ogni qualvolta la distanza di P da O non supera un limite prefissato, del resto qualunque, ε_0 .

Supponendo ε_0 abbastanza piccolo e limitando, se occorre, la lunghezza l di λ , potremo ritenere

$$|-cy + Ts| < \text{sen}^2 \vartheta_0,$$

per ogni $\varepsilon \leq \varepsilon_0$ e per ogni $s \leq l$.

Ove si ponga

$$(13) \quad q = \frac{(-cy + Ts)s^2}{\mathcal{A}^2}$$

e si ricordi che il modulo di $\frac{s}{\mathcal{A}}$ non supera $\frac{1}{\text{sen} \vartheta_0}$, si avrà pure la disuguaglianza

$$|q| < 1.$$

Essa permette di scrivere

$$(14) \quad (1+q)^{-\frac{1}{2}} = 1 - \frac{1}{2}q + q^2 f(q),$$

designando f una funzione di q , olomorfa per $|q| < 1$.

Veniamo ormai al punto principale della discussione, che è lo studio di $\frac{1}{r}$.

Le (9), (11) e (13) danno anzitutto

$$r^2 = A^2 + (-cy + Ts) s^2 = A^2(1 + q).$$

Di qua, elevando entrambi i membri alla potenza $-\frac{1}{2}$ e badando alla (14), si ricava

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{A} \left\{ 1 - \frac{1}{2} q + q^2 f(q) \right\}.$$

Esplicitando $-\frac{1}{2} q$ a norma della (13) e ponendo

$$(15) \quad G = -\frac{1}{2} \frac{Ts^3}{A^3} + \frac{q^2 f(q)}{A},$$

risulta

$$(16) \quad \frac{1}{r} = \frac{1}{A} + \frac{1}{2} cy \frac{s^2}{A^3} + G.$$

Per riconoscere il comportamento di G , conviene richiamarsi al numero precedente, e osservare quanto segue:

1°. q è, a norma della (13), una frazione di prim'ordine: pure di prim'ordine è in conseguenza $\frac{q^2 f(q)}{A}$;

2°. per le (8), σ è funzione finita di s , S funzione lineare omogenea di x, y, z (con coefficienti che sono funzioni finite di s). Risultano quindi di prim'ordine $T = \sigma s + S$, nonchè $-\frac{1}{2} \frac{Ts^3}{A^3}$.

Dopo ciò, il termine complementare G si presenta come somma di due frazioni di primo ordine. La derivabilità dei coefficienti rapporto ad x, y, z essendo evidentemente assicurata, si può asserire, per l'osservazione finale del numero precedente, che G si conserva finito, assieme alle sue derivate rapporto ad x, y, z , anche per $s = \varepsilon = 0$.

La stessa proprietà compete naturalmente a μG , essendo μ la funzione di s (finita assieme alle sue due prime derivate), che rappresenta la densità.

Ove si ponga mente alla espressione (5) di $\mu(s)$, e si considerino i prodotti

$$\frac{s^2 \mu_1}{A}, \quad \frac{\frac{1}{2} cy s^3 (\mu'_0 + \mu_1 s)}{A^3},$$

si vede subito che sono entrambi di primo ordine.

Ne viene, in base alle (15) e (16),

$$(17) \quad \frac{\mu}{r} = \alpha + A,$$

dove

$$(18) \quad \alpha = \frac{\mu_0}{A} + \frac{1}{2} c \mu_0 y \frac{s^2}{A^3} + \mu'_0 \frac{s}{A}$$

e

$$(19) \quad A = \mu G + \frac{s^2 \mu_1}{A} + \frac{\frac{1}{2} c y s^3 (\mu'_0 + \mu_1 s)}{A^3},$$

la funzione A mantenendosi finita assieme alle sue derivate (rapporto ad x, y, z), anche per $\varepsilon = s = 0$.

6. *Espressione asintotica di V_λ .* — $L' \int_0^l \alpha ds$ si valuta coi procedimenti elementari del calcolo.

Anzi tutto, tenendo conto della definizione (11) di A^2 ,

$$A^2 = s^2 - 2sx + \varepsilon^2 \quad (x = \varepsilon \cos \vartheta),$$

potremo scrivere l'espressione (18) di α sotto la forma

$$\begin{aligned} \alpha = & \frac{\mu_0}{A} + \frac{1}{2} c \mu_0 y \frac{A^2 + 2x(s-x) + \varepsilon^2(\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta)}{A^3} \\ & + \mu'_0 \frac{s-x}{A} + \mu'_0 \frac{x}{A} = \} \mu_0(1 + \frac{1}{2} c y) + \mu'_0 x \{ \frac{1}{A} + c \mu_0 x y \frac{s-x}{A^3} \\ & + \frac{1}{2} c \mu_0 y (\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta) \frac{\varepsilon^2}{A^3} + \mu'_0 \frac{s-x}{A}. \end{aligned}$$

Siccome poi

$$\begin{aligned} \frac{1}{A} &= \frac{d}{ds} \log(A + s - x), \\ \frac{s-x}{A^3} &= -\frac{d}{ds} \frac{1}{A}, \\ \frac{\varepsilon^2}{A^3} &= \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{d}{ds} \frac{s-x}{A}, \\ \frac{s-x}{A} &= \frac{d}{ds} A, \end{aligned}$$

così, integrando e limitando fra 0 e l , ove si chiami J_l il complesso dei termini, che si riferiscono al limite superiore l , e si avverta che, per $s=0$, $A=\varepsilon$, risulta subito

$$\begin{aligned} \int_0^l \alpha ds = & - \} \mu_0(1 + \frac{1}{2} c y) + \mu'_0 x \{ \log(\varepsilon - x) + c \mu_0 \frac{xy}{\varepsilon} \\ & + \frac{1}{2} c \mu_0 y \frac{\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta}{\sin^2 \vartheta} \frac{x}{\varepsilon} - \mu'_0 \varepsilon + J_l. \end{aligned}$$

Si riconosce senza alcuna difficoltà, in base alle (7) e alla disuguaglianza fondamentale (10), che

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} c \mu_0 y + \mu'_0 x \left\{ \log \left(1 - \frac{x}{\varepsilon} \right) \right. , \\ & c \mu_0 \frac{xy}{\varepsilon} , \\ & \frac{1}{2} c \mu_0 y \frac{\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta}{\sin^2 \vartheta} \frac{x}{\varepsilon} = \frac{1}{2} c \mu_0 y \frac{x^2 - y^2 - z^2}{y^2 + z^2} \frac{x}{\varepsilon} , \\ & -\mu'_0 \varepsilon , \end{aligned}$$

nonchè J_i si mantengono finiti, assieme alle loro derivate (rapporto ad x, y, z) anche per $x = y = z = 0$. Potremo quindi scrivere, chiamando B l'insieme di questi termini,

$$\int_0^l \alpha ds = -\mu_0 \log(\varepsilon - x) - \frac{1}{2} c \mu_0 y + \mu'_0 x \left\{ \log \varepsilon + B .$$

Dato il comportamento di A , siamo fatti certi che anche $\int_0^l A ds$ è funzione di x, y, z , che si mantiene finita, assieme alle sue derivate prime, nell'intorno dell'origine.

Se quindi si pone

$$(20) \quad V_\lambda^{(a)} = -\mu_0 \log(\varepsilon - x) - \frac{1}{2} c \mu_0 y + \mu'_0 x \left\{ \log \varepsilon ,$$

$$(21) \quad F_\lambda = B + \int_0^l A ds ,$$

si avrà dalle (1') e (17)

$$(22) \quad V_\lambda = V_\lambda^{(a)} + F_\lambda$$

con F_λ finita assieme alle sue prime derivate.

Il primo addendo $V_\lambda^{(a)}$ costituisce pertanto una espressione asintotica di V_λ atta alla derivazione.

7. *Espressione asintotica del potenziale V.* — Riportiamoci al n. 1 e ricordiamo che, essendo L la linea potenziente ed O un suo punto qualunque, abbiamo immaginato di scindere L nei tratti λ, λ^* e A , mancando λ^* quando O è un estremo di L .

Ammetteremo, come è ben naturale, che la configurazione geometrica di L e la distribuzione delle masse posseggano i soliti requisiti, siano cioè rappresentabili mediante funzioni finite e *generalmente* derivabili quanto occorre. L'avverbio *generalmente* sta a significare che si esclude al più un

numero finito di punti *angolosi*, nei quali può subire brusche variazioni qualcuno di questi elementi: direzione della tangente, curvatura, densità.

Ciò posto, tanto se O è un punto ordinario, quanto se è un punto angoloso (purchè soltanto non sia un estremo di L), si potranno certamente staccare da una parte e dall'altra di esso due archi λ e λ^* , dotati entrambi delle proprietà specificate al n. 2, e abbastanza brevi, perchè sia valida la disuguaglianza, di cui è parola in principio del n. 5.

Ne viene che i due addendi V_λ e V_{λ^*} della formula (4) posseggono ciascuno una espressione asintotica, a norma della (20).

Il terzo addendo V_A rimane regolare nell'intorno di O , perchè proviene da elementi situati a distanza finita da O . L'espressione asintotica $V^{(a)}$ di V si riduce dunque a $V_\lambda^{(a)} + V_{\lambda^*}^{(a)}$.

Qualora O sia un estremo, viene a mancare il tratto λ^* e rimane $V^{(a)} = V_\lambda^{(a)}$.

Esplicitiamo $V^{(a)}$, distinguendo all'uopo tre casi:

a) O è un punto ordinario di L .

Il triedro principale $Oxyz$, relativo all'arco λ , differisce dall'analogo triedro relativo all'arco λ^* soltanto per il fatto che sono diretti per verso opposto i due assi delle x , e anche quelli delle z , se i due triedri si ritengono congruenti (entrambi sinistrorsi per es.).

Affinchè le coordinate x, y, z di P , le quali appariscono nelle due espressioni di $V_\lambda^{(a)}$ e di $V_{\lambda^*}^{(a)}$, siano riportate al medesimo sistema coordinato, basterà, in una delle due, in quella di $V_{\lambda^*}^{(a)}$ per es., scambiare x e z in $-x$ e $-z$.

D'altra parte, trattandosi di un punto ordinario, le due costanti c e μ_0 sono le stesse tanto per $V_\lambda^{(a)}$ quanto per $V_{\lambda^*}^{(a)}$, mentre (essendo opposte le direzioni dei due archi λ e λ^*) il μ'_0 , relativo a $V_{\lambda^*}^{(a)}$, presenta un cambiamento di segno rispetto all'elemento analogo, relativo a $V_\lambda^{(a)}$. Ne risulta

$$(23) \quad -\mu_0 \log(\epsilon^2 - x^2) - 2\frac{1}{2}c\mu_0\eta + \mu'_0x\{\log \epsilon,$$

dove — riassumo, per comodo di consultazione, il significato delle lettere — le coordinate x, y, z si riferiscono al triedro principale della linea L nel punto O , coll'asse x diretto secondo la tangente (in un senso arbitrario) e l'asse y secondo la normale principale (verso la concavità di L); c è la curvatura nel punto O ; μ_0 il valore della densità in questo punto; μ'_0 il valore della derivata di μ (rapporto all'arco, nel senso assunto come positivo sulla tangente); infine $\epsilon = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ è la distanza del punto potenziato P da O .

b) O è un estremo di L .

Manca l'addendo $V_{\lambda^*}^{(a)}$ e si ha per $V^{(a)}$ l'espressione (20).

c) O è un punto angoloso.

In questo caso sono in generale diverse le orientazioni dei due triedri principali relativi a λ e a λ^* , nonchè i valori di c , μ_0 e μ'_0 .

L'espressione asintotica si ha ancora esplicitando

$$V_{\lambda}^{(a)} + V_{\lambda^*}^{(a)},$$

come nel caso *a*); ma la trasformazione di coordinate, necessaria per far apparire nei due addendi uno stesso sistema di riferimento, non dà luogo, in generale, a riduzioni significanti.

8. *Espressione asintotica della velocità indotta da un vortice lineare.* — Ferme restando le notazioni finora adoperate, sia ω una funzione di s (finita assieme alle sue due prime derivate), e si ponga

$$(24) \quad \begin{cases} P = \frac{1}{2\pi} \int_L \omega \frac{d\xi}{ds} \frac{ds}{r}, \\ Q = \frac{1}{2\pi} \int_L \omega \frac{d\eta}{ds} \frac{ds}{r}, \\ R = \frac{1}{2\pi} \int_L \omega \frac{d\zeta}{ds} \frac{ds}{r}. \end{cases}$$

L'espressione asintotica di P in un punto ordinario O si ottiene senza altro dalla (23), sostituendo, al posto di μ , $\omega \frac{d\xi}{ds}$, e, per conseguenza,

$$\frac{d}{ds} \left(\omega \frac{d\xi}{ds} \right) = \omega \frac{d^2\xi}{ds^2} + \frac{d\omega}{ds} \frac{d\xi}{ds},$$

al posto di μ' .

Analogamente per Q ed R . Nel punto O si ha, in virtù delle (6),

$$\begin{aligned} \frac{d\xi}{ds} = 1, \quad \frac{d\eta}{ds} = 0, \quad \frac{d\zeta}{ds} = 0; \\ \frac{d^2\xi}{ds^2} = 0, \quad \frac{d^2\eta}{ds^2} = c, \quad \frac{d^2\zeta}{ds^2} = 0. \end{aligned}$$

Se quindi si rappresentano con ω_0 e ω'_0 i valori di ω e di $\frac{d\omega}{ds}$ in O , risulta subito che bisogna porre nella (23):

$$\begin{aligned} \text{per } P, \quad \mu_0 &= \frac{\omega_0}{2\pi} \quad \text{e} \quad \mu'_0 = \frac{\omega'_0}{2\pi}, \\ \text{per } Q, \quad \mu_0 &= 0 \quad \text{e} \quad \mu'_0 = \frac{c\omega_0}{2\pi}, \\ \text{per } R, \quad \mu_0 &= \mu'_0 = 0. \end{aligned}$$

Ne conseguono le espressioni asintotiche

$$(25) \quad \begin{cases} P^{(a)} = -\frac{\omega_0}{2\pi} \log(\varepsilon^2 - x^2) - \frac{1}{\pi} \left\{ \frac{1}{2} c \omega_0 y + \omega'_0 x \right\} \log \varepsilon, \\ Q^{(a)} = -\frac{1}{\pi} c \omega_0 x \log \varepsilon, \\ R^{(a)} = 0. \end{cases}$$

Il rotor del vettore (P, Q, R) ha per componenti

$$(26) \quad \begin{cases} u = \frac{dR}{dy} - \frac{dQ}{dz}, \\ v = \frac{dP}{dz} - \frac{dR}{dx}, \\ w = \frac{dQ}{dx} - \frac{dP}{dy}. \end{cases}$$

Le loro espressioni asintotiche $u^{(a)}$, $v^{(a)}$, $w^{(a)}$ si hanno senz'altro, limitando nei secondi membri P, Q, R alle parti asintotiche (25).

A prescindere da termini che rimangono finiti anche per $\varepsilon = 0$, risulta

$$(27) \quad u^{(a)} = 0, \quad v^{(a)} = -\frac{\omega_0}{\pi} \frac{z}{\varepsilon^2 - x^2}, \quad w^{(a)} = -\frac{\omega_0}{2\pi} c \log \varepsilon + \frac{\omega_0}{\pi} \frac{y}{\varepsilon^2 - x^2}.$$

Le (26) definiscono in particolare ⁽¹⁾ le componenti u , v , w della velocità provocata, in seno ad un liquido indefinito, da una linea vorticoso L, o meglio da un filetto vorticoso di sezione infinitesima avente L per direttrice e 2ω per momento: in questo caso ω (semicircolazione) è a ritenersi una pura costante, e coincide quindi con ω_0 .

Comunque, le espressioni asintotiche di tale velocità sono date dalle (27), come, per altra via, aveva già dimostrato il dott. Da Rios.

⁽¹⁾ Cfr. per es. Appell, *Traité de mécanique rationnelle* (Paris, Gauthier-Villars, 1903), t. III, pag. 415.

Chimica-fisica. — *Ricerche chimico-fisiche sui liquidi animali.* — II. *Il contenuto in azoto proteico del siero del sangue dei diversi animali* ⁽¹⁾. Nota del Corrisp. F. BOTTAZZI.

INTRODUZIONE.

Le determinazioni del contenuto in sostanze proteiche dei liquidi, dei quali nella Nota precedente furono esposti i risultati riguardanti il « tempo di deflusso », hanno una duplice importanza. In primo luogo, possono gettare qualche luce su questi risultati stessi, nel senso che possono eventualmente mostrarci qualche relazione fra il « tempo di deflusso » e il contenuto in colloidi di quei liquidi. In secondo luogo, servono a istruirci sul progressivo arricchirsi dei liquidi animali in sostanze proteiche.

Per quanto riguarda il metodo di separazione dei proteici del siero del sangue o del liquido cavitario, molto ho esitato prima di scegliere quello che mi è parso più conveniente.

Io avevo bisogno di adottare un precipitante universale d'ogni specie di sostanze proteiche, data la grande varietà di quelle che io avrei trovate in liquidi tanto differenti quanto sono per es. il liquido cavitario di una Oloturia o di un'Aplisia, il siero del sangue dei Selacii e quello dei Mammiferi. D'altro canto, era necessario che questo precipitante lasciasse sciolte sostanze azotate, quali l'urea che si trova in grande quantità nel siero dei Selacii, i sali dell'acido urico del siero degli Uccelli, ecc.

Un precipitante dei corpi proteici, che soddisfa a tutte queste esigenze, è appunto il tannino.

Ho usato una soluzione di tannino puro della Casa Merck, satura alla temperatura di 15° C, filtrata, limpidissima, conservata in boccia ermeticamente chiusa al riparo dall'attecchimento delle muffe mediante cloroformio aggiunto sempre in eccesso alla soluzione.

Io precipitavo le sostanze proteiche, aggiungendo dai 5 ai 15 cm³ della soluzione di tannino, a seconda che il liquido era meno o più ricco di proteici, a un volume del liquido che variò dai 30 ai 5, raramente ai 3 cm³, secondo la minore o maggiore ricchezza del liquido in sostanze proteiche. Nei casi, in cui non potevo fare subito la determinazione dell'azoto del precipitato (non mai prima di 24 ore dal momento della precipitazione),

⁽¹⁾ Il materiale fu raccolto nella Stazione Zoologica di Napoli. Le determinazioni quantitative di azoto furono eseguite nel Laboratorio di Fisiologia sperimentale della Regia Università.

aggiungevo 1 o 2 cm³ di cloroformio al miscuglio, conservato in recipienti chiusi con tappo smerigliato, per evitare l'attecchimento dei microrganismi.

In pochi casi volli provare l'influenza che, sulla precipitazione col tannino, esercita l'acidificazione più o meno forte del miscuglio, fatta con acido cloridrico.

Un giorno o più giorni dopo la precipitazione, filtravo il liquido, saggiavo con soluzione di tannino il filtrato per assicurarmi che la precipitazione era stata completa, indi lavavo con la stessa soluzione di tannino il precipitato sul filtro, e del filtro (piccolo, del diametro di 8 cm., privo di azoto) insieme con tutto il precipitato determinavo il contenuto in azoto col metodo di Kjeldahl.

Essendo noto il volume di liquido originale usato, e avendo determinato l'azoto di tutto il precipitato proteico ottenuto, con un semplice calcolo avevo il contenuto in azoto proteico di 100 cm³ del siero di sangue o del liquido cavitario.

Naturalmente, furono fatte (tre volte, a vario intervallo) determinazioni di azoto in campioni dei filtri che si usavano, in campioni della soluzione di tannino (preparata sempre in grande quantità, da servire per molte precipitazioni), e nei liquidi di Kjeldahl. I filtri furono trovati privi di azoto. Delle piccole quantità di azoto trovate nelle determinazioni di controllo fu fatta una media, e ne fu tenuto conto nei singoli esperimenti.

ESPERIMENTI.

Ho fatto, in primo luogo, alcune determinazioni del contenuto in azoto di vari campioni di acqua di mare, presi dai tubi per i quali essa circola nelle stanze del Laboratorio di Fisiologia della Stazione zoologica.

Ho trovato che, in media, il contenuto in azoto dell'acqua di mare da me esaminata è eguale a circa g 0,0007 %.

Seguono le ricerche fatte sui liquidi degli animali marini e terrestri.

31 gennaio 1908. -- Siero di sangue di *Sipunculus nudus* centrifugato e filtrato, privo di *Urnæ*.

Liquido cm ³ 18	N	mg 1,68
	N %	g 0,00933

21 febbraio 1908. — Siero di sangue di *Sipunculus nudus*.

Liquido cm ³ 30	N	mg 3,64
	N %	g 0,0111

3 gennaio 1908. — Liquido cavitario di *Holothuria tubulosa*.

Filtrato cm ³ 40 (1)	N	mg 1,54
	N %	g 0,00385

(1) Si aggiungono 10 cm³ di soluzione di tannino: scarissimo precipitato.

31 gennaio 1908. — Liquido cavitario di *Holothuriae Poli.*

Filtrato cm ³ 8 ⁽¹⁾	N	mg 0,56
	N %	g 0,907

21 febbraio 1908. — Liquido cavitario di *Holothuriae Poli.*

Filtrato cm ³ 30 ⁽¹⁾	N	mg 1,24
	N %	g 0,0042

17 gennaio 1908. — Liquido cavitario di *Sphaerechinus granularis.*

Filtrato cm ³ 20 ⁽¹⁾	N	mg 0,70
	N %	g 0,0035
Lo stesso liquido non filtrato cm ³ 40 ⁽²⁾	N	mg 1,96
	N %	g 0,0049

28 dicembre 1907. — Liquido cavitario di *Astropecten aurantiacus.*

Filtrato cm ³ 20	N	mg 0,98
	N %	g 0,0045

28 dicembre 1907. — Liquido cavitario di *Astropecten aurantiacus.*

Filtrato cm ³ 30	N	mg 1,26
	N %	g 0,0042

4 gennaio 1908. — Liquido di *Asterias glacialis* (misto).

Filtrato cm ³ 17	N	mg 1,68
	N %	g 0,00988

3 gennaio 1908. — Liquido cavitario di *Aplysia limacina.*

Filtrato cm ³ 25	N	mg 1,68
	N %	g 0,00672

31 gennaio 1908. — Liquido cavitario di *Aplysia depilans.*

Filtrato cm ³ 20 ⁽³⁾	N	mg 6,16
	N %	g 0,038

31 dicembre 1907. — Siero di sangue di *Eledone moschata.*

Liquido cm ³ 4 ⁽⁴⁾	N	mg 64,26
	N %	g 1,6065

5 gennaio 1908. — Siero di sangue di *Octopus vulgaris.*

Filtrato cm ³ 10 ⁽⁵⁾	N	mg 171,34
	N %	g 1,7134

21 gennaio 1908. — Siero di sangue di *Maja squinado.*

Filtrato cm ³ 10 ⁽⁶⁾	N	mg 64,26
	N %	g 0,6426

(1) Si aggiungono 10 cm³ di soluzione di tannino: scarsissimo precipitato.

(2) Si aggiungono 10 cm³ di soluzione di tannino: precipitato più abbondante.

(3) Si aggiungono 10 cm³ di soluzione di tannino e un po' di cloroformio: si forma un precipitato mediocre, che però non si deposita e non flocchifica.

(4) Siccome il liquido è molto denso, si aggiungono prima 10 cm³ di H₂O e poi 10 cm³ di soluzione di tannino: abundantissimo precipitato.

(5) Per la stessa ragione, qui si aggiungono 20 cm³ di H₂O prima di aggiungere il tannino: abundantissimo precipitato.

(6) Si aggiunge anche acqua.

17 gennaio 1908. — Siero di sangue di *Maja verrucosa*.

Filtrato cm ³ 6 (1)	N	mg 43,12
	N %	g 0,7186

21 gennaio 1908. — Siero di sangue di *Maja squinado*.

Filtrato cm ³ 10 (1)	N	mg 64,54
	N %	g 0,6454

27 febbraio 1908. — Siero di sangue di *Maja squinado*.

Filtrato cm ³ 5 (2)	N	mg 32,34
	N %	g 0,6468

Altro campione dello stesso siero (trattato nello stesso modo).

Filtrato cm ³ 5	N	mg 32,62
	N %	g 0,6254

10 marzo 1908. — Siero di sangue di *Homarus vulgaris* (dopo la prima coagulazione).

Filtrato cm ³ 5 (2)	N	mg 27,02
	N %	g 0,5404

Altro campione dello stesso siero (dopo la seconda coagulazione).

Liquido cm ³ 5 (2)	N	mg 25,76
	N %	g 0,5150

21 gennaio 1908. — Siero di sangue di *Scyllium stellare*.

Filtrato cm ³ 10 (4)	N	mg 67,72
	N %	g 0,6762

27 febbraio 1908. — Siero di sangue di *Scyllium stellare*.

Filtrato cm ³ 5 (6)	N	mg 21,28
	N %	g 0,4256

27 febbraio 1908. — Siero di sangue di *Torpedo marmorata* e *ocellata*.

Filtrato cm ³ 5 (6)	N	mg 24,92
	N %	g 0,4984

Altro campione dello stesso siero.

Filtrato cm ³ 5 (6)	N	mg 25,62
	N %	g 0,5124

14 marzo 1908. — Siero di sangue di *Conger vulgaris* (7).

Filtrato cm ³ 5	N	mg 30,38
	N %	g 0,6076

Altro campione dello stesso siero (7).

Filtrato cm ³ 5	N	mg 29,96
	N %	g 0,5992

(1) Si aggiunge anche acqua.

(2) Si aggiunge anche pochissimo acido cloridrico diluito.

(3) I due campioni sono trattati nell'identico modo. Il minor contenuto in azoto del secondo campione può esser dovuto al fatto che questo siero s'era intanto spogliato ancora più di fibrina.

(4) Fu aggiunta acqua (10 cm³) prima della soluzione di tannino: abbondante precipitato.

(5) Oltre all'acqua, qui fu aggiunto anche un poco di acido cloridrico; la precipitazione fu imperfetta: a ciò forse è dovuto il minor contenuto in azoto.

(6) In tutt'e due i campioni fu aggiunto acido cloridrico; la precipitazione dei proteici fu imperfetta; così si spiega il contenuto in azoto abnormemente basso.

(7) Prima di precipitare con tannino fu aggiunta sola acqua, non acido cloridrico.

28 febbraio 1908. — Siero di sangue di Rane.

Filtrato cm ³ 5	N	mg	30,240
	N %	g	0,6048

Altro campione dello stesso siero.

Filtrato cm ³ 5	N	mg	30,100
	N %	g	0,602

26 gennaio 1908. — Siero di sangue di Polli.

Filtrato cm ³ 8	N	mg	49,70
	N %	g	0,62125

28 febbraio 1908. — Siero di sangue di Polli.

Filtrato cm ³ 5	N	mg	30,14
	N %	g	0,6048

Altro campione dello stesso siero.

Filtrato cm ³ 5	N	mg	29,96
	N %	g	0,5992

13 marzo 1908. — Siero di sangue di Anatra (un poco torbido).

Filtrato cm ³ 3,5	N	mg	19,88
	N %	g	0,568

9 marzo 1908. — Siero di sangue di Anatra limpido.

Filtrato cm ³ 5 (1)	N	mg	16,94
	N %	g	0,3388

31 gennaio 1908. — Siero di sangue di Coniglio.

Filtrato cm ³ 10	N	mg	77,14
	N %	g	0,7714

19 marzo 1908. — Siero di sangue di Coniglio un poco torbido.

Filtrato cm ³ 5	N	mg	43,12
	N %	g	0,8624

Altro campione dello stesso siero.

Filtrato cm ³ 5	N	mg	43,54
	N %	g	0,8708

25 marzo 1908. — Siero di sangue di Agnello, conservato per 2 giorni in ghiacciaia, poi fatto gelare in miscuglio frigorifero. Avvenuto il disgelo, furono separati gli strati superiore (α) e inferiore (β); quindi fu rimescolato il siero rimanente (γ). Furono fatte determinazioni di azoto dei tre liquidi:

(α) Siero cm ³ 5, di aspetto acquoso, pallido.	N	mg	36,4
	N %	g	0,728
(β) Siero cm ³ 3,5 molto viscoso, fortemente pigmentato.	N	mg	69,1
	N %	g	1,97
(γ) Siero cm ³ 5, d'aspetto normale	N	mg	29,8
	N %	g	0,993

13 marzo 1908. — Siero di sangue di Bue.

Filtrato cm ³ 5	N	mg	42,56
	N %	g	0,8512

(1) È difficile spiegare come mai questo siero contenga così poco azoto proteico. Esso fu trattato come il precedente, senza aggiunta di acido cloridrico. Probabilmente sarà avvenuta perdita o di proteine durante la filtrazione o di NH₃ durante la determinazione dell'azoto.

4 aprile 1908. — Siero di sangue di Bufalo.

Filtrato cm ³ 5	N	mg 68,18
	N %	g 1,3636

5 gennaio 1908. — Siero di sangue di Cane.

Filtrato cm ³ 10	N	mg 98,56
	N %	g 0,9856

23 gennaio 1908. — Siero di sangue di Cane (1).

Filtrato cm ³ 10	N	mg 91,70
	N %	g 0,9170

23 gennaio 1908. — Altro siero (normale) di sangue di Cane.

Filtrato cm ³ 10	N	mg 93,58
	N %	g 0,9358

28 febbraio 1908. — Siero di sangue di Cane (a).

Filtrato cm ³ 5 (a)	N	mg 46,62
	N %	g 0,9324

Lo stesso siero (b).

Filtrato cm ³ 5 (a)	N	mg 37,52
	N %	g 0,7504

15 marzo 1908. — Siero di sangue di Gatto molto pigmentato e un poco torbido.

Filtrato cm ³ 5	N	mg 58,38
	N %	g 1,167

28 marzo 1908. — Siero di sangue di Gatto (normale).

Filtrato cm ³ 5	N	mg 40,32
	N %	g 0,8064

Altro campione dello stesso siero.

Filtrato cm ³ 5	N	mg 40,74
	N %	g 0,8148

25 marzo 1908. — Siero di sangue di Gatto (a).

Filtrato cm ³ 3 (β)	N	mg 24,26
	N %	g 0,8080

Altro campione dello stesso siero (a).

Filtrato cm ³ 3 (α)	N	mg 23,94
	N %	g 0,798

Altro campione dello stesso siero (a).

Filtrato cm ³ 3 (γ)	N	mg 50,96
	N %	g 1,698

(1) Questo siero era stato conservato per alcuni giorni in boccia chiusa, con uno strato di cloroformio al fondo. Il cloroformio aveva precipitato una piccola parte delle proteine. Per ciò il siero filtrato è meno ricco in azoto proteico.

(2) I due campioni di siero furono trattati con poco acido cloridrico puro prima di aggiungerli la soluzione di tannino. La precipitazione delle proteine anche dopo parecchi giorni era imperfetta. Allora fu aggiunto al campione (α) altro acido cloridrico puro a gocce. Questa aggiunta determinò la flocchificazione e deposizione del precipitato colloidale sospeso. Il campione (b) fu lasciato com'era; ma dopo la filtrazione, il filtrato era sempre torbido (precipitato colloidale sospeso). La differenza nel contenuto in N proteico dipende appunto dal fatto che in (a) la precipitazione delle proteine fu completata, in (b) fu lasciata incompiuta.

(3) Il campione (α) è preso dallo strato superiore acquoso del siero congelato e poi lasciato a disgelare lentamente; il campione (γ) è preso dallo strato inferiore; il campione (β) dal siero dopo averne rimescolato i diversi strati.

25 marzo 1908. — Siero di sangue di Maiale, limpidissimo, conservato in ghiacciaia per due giorni, quindi fatto gelare in miscuglio frigorifero. Avvenuto il disgelo, furono separati gli strati superiore (α) e inferiore (β), e il rimanente siero fu rimescolato (γ). Furono fatte determinazioni di azoto nei tre liquidi:

(α) Siero cm ³ 3, d'aspetto acquoso, pallidissimo.	N	mg	29,8
	N %	g	0,993
(β) Andò perduto, perchè si rovesciò il recipiente che lo conteneva.			
(γ) Siero cm ³ 3, d'aspetto normale.	N	mg	34,58
	N %	g	1,152

6 aprile 1908. — Siero di sangue di Maiale, normale.

Siero filtrato cm ³ 5	N	mg	61,6
	N %	g	1,230

Ordiniamo i valori ottenuti nella Tabella I secondo la classificazione zoologica degli animali di cui fu esaminato il siero di sangue o liquido cavitario, e nella Tabella II gli stessi valori in ordine crescente.

Ho fatto la media di tutti i valori ottenuti negl' Invertebrati inferiori fino all' *Homarus* escluso; questi sono i valori più bassi, e differiscono di poco fra loro. Ho fatto anche la media dei valori ottenuti in più individui della stessa specie, e in animali molto affini fra loro (per es. *Eledone moschata* e *Octopus vulgaris*). Ho escluso dalle Tabelle i valori troppo aberranti, qualunque sia stata la causa dell'abnormità del risultato. Non ho potuto nemmeno tener conto delle due sole determinazioni di azoto proteico fatte sul siero di *Torpedo ocellata* e *marmorata*, perchè a quel siero fu aggiunto acido cloridrico, e quindi la precipitazione dei proteici non fu completa, come dimostra la cifra troppo bassa dell'azoto trovato.

TABELLA I.

A N I M A L I	N proteico contenuto in 100 cms di liquido in g	Media N % = g 0,0089
<i>Sipunculus nudus</i> (siero del liquido cavitario privo di <i>Urnae</i>)	0,00933	
<i>Sipunculus nudus</i> (siero contenente <i>Urnae</i>)	0,0111	
<i>Holothuria Poli</i>	0,007	
<i>Holothuria Poli</i>	0,0042	
<i>Holothuria tubulosa</i>	0,00385	
<i>Sphaerechinus granularis</i>	0,0035	
<i>Idem</i> (siero non filtrato)	0,0049	
<i>Astropecten aurantiacus</i>	0,0045	
<i>Astropecten aurantiacus</i>	0,0042	
<i>Asterias glacialis</i>	0,00988	
<i>Aplysia limacina</i>	0,00672	
<i>Aplysia depilans</i>	0,038	
<i>Eledone moschata</i>	1,6065	
<i>Octopus vulgaris</i>	1,7134	
<i>Maja squinado</i>	0,6426	
<i>Maja verrucosa</i>	0,7186	
<i>Maja squinado</i>	0,6454	
<i>Maja squinado</i>	0,6468	
<i>Idem</i> (lo stesso siero)	0,6524	
<i>Homarus vulgaris</i> (dopo la prima coagulazione).	0,5404	
<i>Idem</i> (dopo la seconda coagulazione)	0,5150	
<i>Scyllium stellare</i>	0,6762	
<i>Conger vulgaris</i>	0,6076	
<i>Idem</i> (lo stesso siero)	0,5992	
<i>Rana esculenta</i>	0,6048	
<i>Idem</i> (lo stesso siero)	0,602	
<i>Gallus domesticus</i>	0,62125	
<i>Gallus domesticus</i>	0,6048	
<i>Idem</i> (lo stesso siero)	0,5992	
<i>Anas domestica</i>	0,568	
<i>Lepus cuniculus</i>	0,7714	
<i>Lepus cuniculus</i>	0,8624	
<i>Idem</i> (lo stesso siero)	0,8708	
<i>Bos taurus</i>	0,8512	
<i>Bubalus buffelus</i>	1,3636	
<i>Canis familiaris</i>	0,9856	
<i>Canis familiaris</i>	0,9358	
<i>Canis familiaris</i>	0,9324	
<i>Felis domestica</i>	0,8064	
<i>Idem</i>	0,8148	
<i>Sus domesticus</i>	1,230	

TABELLA II.

A N I M A L I		N proteico ‰ in g
<i>Sipunculus nudus</i>		
<i>Holothuria Poli</i>		
<i>Holothuria tubulosa</i>		
<i>Sphaerechinus granularis</i>		
<i>Astropecten aurantiacus</i>	Media	0,0089
<i>Asterias glacialis</i>		
<i>Aplysia limacina</i>		
<i>Aplysia depilans</i>		
<i>Homarus vulgaris</i>		0,5277
<i>Anas domestica</i>		0,5680
<i>Conger vulgaris</i>		0,6034
<i>Rana esculenta</i>		0,6034
<i>Gallus domesticus</i>		0,6084
<i>Maja squinado</i>		
<i>Maja verrucosa</i>	Media	0,6611
<i>Scyllium stellare</i>		0,6762
<i>Felis domestica</i>		0,8106
<i>Lepus cuniculus</i>		0,8348
<i>Bos taurus</i>		0,8512
<i>Canis familiaris</i>		0,9512
<i>Sus domesticus</i>		1,230
<i>Bubalus buffelus</i>		1,3636
<i>Eledone moschata</i>		
<i>Octopus vulgaris</i>	Media	1,6599

CONSIDERAZIONI GENERALI E CONCLUSIONI.

Dalle sopra esposte ricerche risulta chiaramente che:

1) Per quanto riguarda il contenuto in azoto proteico del siero del sangue e rispettivamente del liquido cavitario degli animali marini e terrestri da me studiati, questi si possono dividere in quattro gruppi:

a) Quelli che contengono pochissimo azoto proteico, meno di g 0,5 ‰, e sono i Sipunculi, gli Echinodermi in generale, e fra i Molluschi le Aplisie; il liquido cavitario di questi animali, e verosimilmente di altri invertebrati marini inferiori, è poverissimo di sostanze proteiche.

b) Quelli il cui liquido cavitario o siero del sangue contiene da g 0,52 a g 0,67 ‰ di azoto proteico, vale a dire (calcolando a 15 ‰ il contenuto in azoto delle loro sostanze proteiche) da g 3,35 a g 4,18 ‰ di sostanze proteiche. Questo gruppo comprende animali appartenenti a specie

diversissime, invertebrati e vertebrati: i Crostacei decapodi, gli Uccelli, le Rane, le Maie e i Selacii.

c) Quelli il cui siero di sangue contiene da 0,8 a 0,9 % di azoto proteico, vale a dire da g 5,06 a g 5,93 % di sostanze proteiche. Questo gruppo è composto di Mammiferi, erbivori e carnivori domestici: gatti, cani, conigli, bovi.

d) Finalmente, quelli il cui siero di sangue ho trovato essere il più ricco di azoto proteico, e sono i Cefalopodi, il cui siero contiene in media g 1,66 % di azoto proteico, vale a dire g 10,37 % di sostanze proteiche.

Ricchissimo di azoto proteico trovai anche il siero del sangue di Bufalo, che contiene g 1,3636 % di N, vale a dire g 8,5 % di sostanze proteiche (anche quello di maiale, che contiene g 1,230 % di N proteico).

2) Se si confrontano i risultati di queste ricerche con quelli della Nota precedente, si osserva che, in generale, il contenuto in proteine dei liquidi esaminati va di pari passo con la viscosità di essi. I liquidi degli animali del primo gruppo contengono la minore quantità di azoto proteico, e sono anche i meno viscosi; il sangue dei Cefalopodi è il più ricco di proteine e presenta il massimo tempo di deflusso, ecc. Si può dunque affermare che la maggiore o minore viscosità del plasma sanguigno è dovuta al maggiore o minor contenuto di esso in proteine.

3) Ciò è confermato anche dal fatto che, negli esperimenti in cui si aumentò artificialmente la concentrazione proteica del siero, i campioni di siero meno viscosi sono quelli che contengono meno azoto proteico, e quelli più viscosi sono invece i più ricchi in proteine.

4) Per quanto riguarda il metodo da me usato: precipitazione delle sostanze proteiche con tannino e determinazione dell'azoto nel precipitato col metodo di Kjeldahl, la bontà di esso risulta dal confronto dei valori numerici da me ottenuti con quelli ottenuti da altri autori.

Io trovo nel siero di sangue dei Mammiferi una quantità di proteine variabile dal 5,06 % al 8,5 %. Ebbene, Lewinsky ⁽¹⁾ trovò: nel cane 6,03 %, nella pecora 7,29 %, nell'uomo 7,26 %, nel cavallo e nel maiale circa 8 % di sostanze proteiche. Se l'Autore ottenne valori superiori ai miei, ciò è dovuto evidentemente al fatto che egli dosò l'*azoto totale del plasma*, e da questo calcolò il contenuto in proteine: nel plasma, non solo esiste in più il fibrinogeno, ma si trovano anche sostanze azotate non proteiche, sebbene in piccolissima quantità.

Similmente, Alderhalden ⁽²⁾ trovò nei Mammiferi quantità di proteine variabili dal 5,35 % nel coniglio al 8,42 % nel cavallo.

Nel siero di sangue di polli, Hammarsten ⁽³⁾ trovò 3,95 % di proteine, e io ho trovato 3,80 %.

⁽¹⁾ Pflüger's Arch., Bd. C, 1903, pag. 611.

⁽²⁾ E. Abderhalden, Lehrbuch d. physiol. Chemie. Berlin und Wien 1906, pag. 592.

⁽³⁾ O. Hammarsten, Lehrb. d. physiol. Chemie. VI^e Aufl., Wiesbaden 1907, pag. 188.

Nelle Rane, Halliburton ⁽¹⁾ trovò 2,54 % di sostanze proteiche, mentre io ne ho trovate 3,77 %.

Nelle Tabelle XXII e XXV del vol. II della mia *Chimica fisiologica*, pp. 174 e 176, sono riferiti molti dati numerici riguardanti il contenuto in sieroproteine di varii animali, e specialmente quelli ottenuti dal di Frassineto nel laboratorio di Fano. Il di Frassineto però separava le globuline mediante precipitazione col solfato di magnesio, le albumine mediante cottura del filtrato, e pesava i precipitati disseccati. Questo metodo non è il più sicuro per determinare il contenuto totale in sostanze proteiche del siero, e forse a ciò è dovuto il fatto che i valori ottenuti da quell'Autore sono sempre più bassi di quelli degli altri autori.

5) Le mie ricerche, finalmente, confermano i risultati di Lewinsky, che cioè fra animali della stessa specie, ma anche fra i diversi individui, esistono differenze nel contenuto del siero in sostanze proteiche, differenze che non sono trascurabili, quando si vede che per es. l'azoto proteico del siero di sangue di gatto è solamente 0,8106 % e quello del siero di cane è 0,9512 % e quello del siero di bufalo ammonta a 1,3636 %.

Chimica. — *Sopra alcuni omologhi della naftalina* ⁽²⁾. Nota di G. BARGELLINI e G. MELACINI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Mentre sono ben conosciuti molti omologhi del benzene, soltanto pochi omologhi della naftalina sono stati preparati sinteticamente. Lo studio di questi potrebbe essere importante perchè per decomposizione di alcune sostanze naturali (specialmente nella distillazione con polvere di zinco o con P_2O_5) si formano idrocarburi che sono stati caratterizzati come omologhi della naftalina.

È vero che gli idrocarburi ottenuti in tal modo con reazioni troppo energiche, non ci possono mostrare in modo sicuro la costituzione delle sostanze dalle quali si ottengono, ma pure ci possono talvolta fornire qualche utile indizio.

Pensando quindi che fosse interessante imparare a conoscere meglio gli omologhi della naftalina, ci siamo occupati di prepararne alcuni che finora non erano conosciuti. Abbiamo per ora ottenute le due propil-naftaline normali e le due butil-naftaline normali, delle quali in questa Nota descriviamo brevemente la preparazione e le proprietà.

Facendo agire il cloruro di propionile o il cloruro di butirile normale sulla naftalina sciolta nel CS_2 in presenza di cloruro di alluminio, secondo

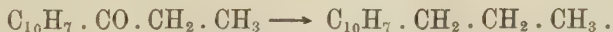
⁽¹⁾ Cit. da Hammarsten.

⁽²⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

le indicazioni di Rousset ⁽¹⁾, si ottengono contemporaneamente i due chetoni isomeri α e β che si possono separare facilmente per mezzo dell'acido picrico, come indicò il medesimo Rousset che per il primo li descrisse.

Ottenuti così i chetoni puri, li riducemmo con iodio, fosforo rosso e acqua, nelle stesse condizioni in cui Claus ⁽²⁾ aveva trasformato in idrocarburi alcuni chetoni derivati del benzene.

Per riduzione dell' α -, e del β -etil-naftil-chetone ottenemmo l' α -, e la β -propil-naftalina normale:



Per riduzione dei due propil-naftil-chetoni, ottenemmo le due butil-naftaline normali:



Abbiamo ancora cominciato a studiare la riduzione dei due isobutil-naftil-chetoni (preparati dal cloruro dell'acido isovalerianico) per avere le iso-amil-naftaline corrispondenti, allo scopo di confrontarle coll'idrocarburo, che il prof. Paternò ⁽³⁾, ottenne dal lapacone. Crediamo migliore, però, di render noti subito i risultati che abbiamo per ora ottenuti, perchè in una recente pubblicazione di Darzens e Rost ⁽⁴⁾, viene descritta la riduzione con Ni ridotto e H a 180°, dei due etil-naftil-chetoni e dei due isopropil-naftil-chetoni, come mezzo per preparare le due etil-naftaline e le due isobutil-naftaline.

La preparazione dei chetoni fu eseguita seguendo esattamente le indicazioni di Rousset, facendo cioè agire il cloruro di propionile, o il cloruro di butirile normale sulla naftalina sciolta in CS₂ in presenza di cloruro di alluminio. Si ottiene come prodotto della reazione una mescolanza dei due isomeri α e β , che si separano, aggiungendo acido picrico in soluzione alcoolica, alla soluzione alcoolica della mescolanza dei chetoni. Nel caso degli etil-naftil-chetoni, si deposita cristallizzato il picrato dell' α -etil-naftil-chetone meno solubile. Nel caso dei propil-naftil-chetoni si deposita cristallizzato il picrato meno solubile che è quello del β -propil-naftil-chetone.

Decomposti i picrati con carbonato sodico, si ottengono i quattro chetoni che, purificati per distillazione frazionata, mostrano le proprietà descritte da Rousset:

α -etil-naftil-chetone. Bolle a 305°-307°. Il suo picrato fonde a 77°-78°.

β -etil-naftil-chetone. Bolle a 312°-314°.

⁽¹⁾ Bl. (3) 15, 58.

⁽²⁾ J. für pr. Ch. (2) 45, 380; 46, 490.

⁽³⁾ Atti R. A. Lincei, vol. XII (8-1-1882).

⁽⁴⁾ Comp. Rend. 146, 933.

α-n-propil-naftil-chetone. Bolle a 316°-318°.

β-n-propil-naftil-chetone. Fonde a 50°51°; bolle a 322°-324°. Il suo picrato fonde a 68°-69°.

Di questo *β-propil-naftil-chetone* potemmo isolare alcuni cristalli appiattiti, lunghi qualche centimetro, che furono studiati nell'Istituto Mineralogico della R. Università di Roma, dal prof. A. Rosati, il quale ci ha gentilmente comunicati i seguenti risultati:

« A. Rosati, *Studio cristallografico del composto: β-propil-naftilchetone*.

Sistema triclino:

$$a : b : c = 0,6774 : 1 : 0,6029$$

$$\alpha = 94^{\circ}31'$$

$$\beta = 140^{\circ}3'\frac{1}{2}$$

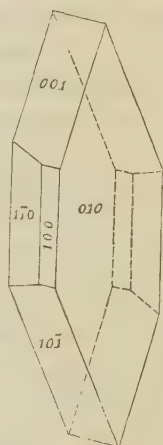
$$\gamma = 90^{\circ}27'$$

Combinazione delle forme:

$$\{100\}, \{010\}, \{001\}, \{1\bar{1}0\}, \{10\bar{1}\}$$

come si vede dal seguente disegno:

Le facce, generalmente molto regolari, si prestano a buone misure goniometriche.



β-propil-naftil-chetone.

Spigoli misurati	Angoli osservati			Angoli calcolati
	N.°	Limiti	Medie	
(001). (010)	5	82,10' — 82,44'	82,25'	*
(100). (010)	4	83,51 — 83,56	83,53	*
(100). (11̄0)	3	24,21 — 24,41	24,28	*
(001). (11̄0)	3	47, 3 — 47,16	47,10	*
(001). (1̄01)	4	60,39 — 60,53	60,45	*
(010). (1̄01)	5	86,27 — 86,44	86,36	86,42
(11̄0). (101̄)	1	—	78,40	78,23
(11̄0). (01̄0)	5	71,40 — 71,53	71,47	71,39

I cristalli ottenuti per lenta deposizione dall'alcool sono incolori, trasparenti, tabulari per prevalente sviluppo della $\{010\}$.

Sulla faccia (010), a luce bianca, una direzione di estinzione fa circa 20° con l'asse z nell'angolo β ottuso. Sulla stessa faccia, a luce convergente, si nota una figura d'interferenza biassica, alquanto confusa ».

La riduzione dei chetoni a idrocarburi fu eseguita nelle condizioni seguenti:

Una parte di chetone si mescola con un egual peso di fosforo rosso e con un terzo del suo peso di acqua: poi riscaldando leggermente a b. m.

si aggiungono (per ogni peso molecolare di chetone) 4 o 5 pesi molecolari di iodio.

Dopo aver terminato di mettere l'iodio, si comincia con precauzione il riscaldamento a fiamma diretta e a ricadere aggiungendo di tanto in tanto qualche goccia di acqua. Dopo 7-8 giorni si aggiunge acqua al prodotto della reazione e si fa distillare in corrente di vapor d'acqua: il distillato si estrae con etere, si fa svaporare l'etere e il residuo, dopo essiccamento con CaCl_2 fuso, viene distillato sul sodio.

Si ottengono così dei liquidi scolorati che odorano di naftalina e di petrolio. La rendita non è grande: raramente si ha più del 20 %.

α-propil-naftalina normale. La frazione bollente a 274°-275° dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,1936 di sostanza diedero gr. 0,6495 di CO_2 e gr. 0,1412 di H_2O .

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{13}\text{H}_{14}$
C	91,5	91,8
H	8,1	8,2

Il suo picrato fonde a 141°-142°.

β-propil-naftalina normale. La frazione bollente a 277°-279° dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,1814 di sostanza diedero gr. 0,6105 di CO_2 e gr. 0,1362 di H_2O .

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per $\text{C}_{13}\text{H}_{14}$
C	91,78	91,8
H	8,34	8,2

Il suo picrato fonde a 90°-92°.

Si conosce una *β-propil-naftalina* preparata da Roux (1) facendo agire il bromuro di propile normale sulla naftalina sciolta in CS_2 in presenza di cloruro d'alluminio. Tale propil-naftalina bolle a 265° (755 mm.). Il suo picrato fonde a 89°-90°.

Molto probabilmente però la nostra *β-propil-naftalina* non è identica a quella di Roux, sebbene i punti di fusione dei due picrati siano assai vicini.

La propil-naftalina di Roux, come fece già notare lo stesso autore, deve essere la *β-isopropil-naftalina* formatasi a causa dell'azione isomerizzante del cloruro d'alluminio. È noto infatti come facendo agire per esempio sul benzene in presenza di cloruro d'alluminio, il cloruro di propile, oppure il cloruro di isopropile, si ottiene il medesimo isopropil-benzene (1).

(1) Ann. de Ch. et de Phys. (6) 12, 315.

(2) Berichte, 11, 1251.

α-butil-naftalina normale. La frazione bollente a 281°-283° dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,1902 di sostanza diedero gr. 0,6336 di CO₂ e gr. 0,1536 di H₂O.

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per C ₁₄ H ₁₆
C	90,92	91,3
H	8,97	8,7

Il suo picrato fonde a 104°-106°.

β-butil-naftalina normale. La frazione bollente a 283°-285° dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,2822 di sostanza diedero gr. 0,9428 di CO₂ e gr. 0,2168 di H₂O.

Donde per cento:

	Trovato	Calcolato per C ₁₄ H ₁₆
C	91,11	91,3
H	8,53	8,7

Il suo picrato fonde a 71°-74°.

Una β-butil-naftalina fu preparata prima da Wegscheider ⁽¹⁾ e poi da Baur ⁽²⁾ per azione del cloruro o del bromuro di isobutile sulla naftalina sciolta in CS₂, in presenza di cloruro di alluminio. Bolle a 280°. Il suo picrato fonde a 96°.

Questa butil-naftalina che contiene probabilmente il gruppo butilico terziario, è certamente differente della nostra β-butil-naftalina normale.

Chimica. — *Su alcuni ozosali complessi del tungsteno.* Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI e GIUSEPPE INGHILLERI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In una Nota precedente di uno di noi fu affermata in termini generali la possibilità di ottenere sali complessi del tungsteno ove a far parte dell'anione entri il perossido WO₄ ⁽³⁾. La presente Nota è destinata a render conto dei risultati cui siamo giunti finora nella preparazione di questo tipo di composti.

Anche qui, come nel caso del molibdeno ⁽⁴⁾, si sono presi come oggetti di esperimento gli ossalati complessi: sali che, mentre sono dotati di notevole stabilità, hanno anche una composizione stechiometricamente semplice,

⁽¹⁾ Monatshefte, 5, 237.

⁽²⁾ Berichte, 27, 1623.

⁽³⁾ Questi Rendiconti, XVI, 1907, 1° sem., 966.

⁽⁴⁾ Loc. cit.

in grazia della quale riesce più semplice e convincente la interpretazione dei risultati analitici.

In via generale può osservarsi che il tungsteno non ha quella tendenza alla formazione di ozosali complessi che è così spiccata nel suo omologo superiore, l'uranio; esso è inferiore sotto questo riguardo anche al molibdeno, ed i suoi ozosali, quasi tutti solubilissimi, difficilmente possono ottenersi puri ed esenti dai sali normali che han servito a prepararli.

Per tal modo, non abbiamo finora potuto isolare in alcun modo un ozovolframossalato di litio, e solo allo stato impuro il sale potassico e quello di bario; mentre si sono ottenuti in stato di purezza soddisfacente i sali di sodio, ammonio, calcio, che passiamo senz'altro a descrivere.

Ozovolframossalato sodico. — Il volframossalato sodico, come si sa dagli studî del Rosenheim ⁽¹⁾, è solubilissimo nell'acqua, e perciò, senza separarlo allo stato solido, ci contentammo prepararne una soluzione concentrata, trattando il volframato sodico colla quantità equivalente di acido ossalico; questo liquido, addizionato di H₂O₂ Merck in leggero eccesso sulla quantità che si calcola pel rapporto WO₃, C₂O₄Na₂:H₂O₂, depose dopo un certo tempo dei cristallini bianchi, che raccolti e compressi fra carta si dimostrarono essere il persale cercato. Le acque madri, quasi sciropose, addizionate di altra H₂O₂ diedero per aggiunta graduale di alcool un precipitato cristallino, la cui composizione all'analisi risultò identica a quella del primo prodotto.

Per analizzare questo e gli altri ozosali qui riportati, si determinò la quantità complessiva di anidride tungstica e ossido alcalino mediante cauto riscaldamento con successiva calcinazione, quindi trattando con acido nitrico il residuo ⁽²⁾, l'anidride tungstica, da cui l'ossido alcalino per differenza. In un'altra porzione si determinò l'ossigeno attivo per via iodometrica, e l'acido ossalico titolando al permanganato il precipitato avuto con cloruro calcico e ammoniacca dal liquido precedente. Si ebbero così i risultati qui riportati.

	1° preparato	2° preparato	Calcolato
WO ₃	49,4	50,25	49,15
O	3,60	3,86	3,39
C ₂ O ₄	22,55	22,56	18,64
Na ₂ O	13,4	13,1	12,15

I valori calcolati si riferiscono alla formula:



secondo la quale il perossido WO₄ avrebbe preso il posto occupato dalla anidride tungstica nel volframossalato iniziale. I valori troppo elevati per il

⁽¹⁾ Z. anorg. Ch., 4, 1893, 360.

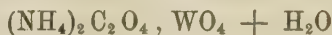
⁽²⁾ Cfr. Treadwell, Quant. Anal., IV Aufl., 214.

residuo ossalico e un po' anche pel sodio sono probabilmente dovuti all'esser cristallizzata insieme una certa quantità di ossalato acido di sodio, come ha osservato, in casi analoghi, il Rosenheim.

Ozovolframossalato ammonico. — Dopo varî tentativi si trovò conveniente sciogliere in una soluzione di tungstato ammonico un certo eccesso di ossalato ammonico, acidulando fortemente con acido acetico, e dopo aggiunto un eccesso di H_2O_2 evaporare fra i 70° e gli 80° . Per raffreddamento della soluzione concentrata si depone allora un misto dei lunghi aghi dell'ossalato ammonico e di sferocristalli bianchi, i quali, separati dall'ossalato ammonico per rapidi lavaggi con acqua calda, ove sono più lentamente solubili di questo ultimo, poi raccolti e compressi fra carta han fornito alla analisi i risultati seguenti:

	Trovato	Calcolato
WO_3	60,7	59,5
O	4,53	4,10
N	7,94	7,20
C_2O_4	23,52	22,53

I valori calcolati si riferiscono alla formula:



analogha a quella del sale sodico.

Ozovolframossalato di calcio. — Questo sale è stato ottenuto per azione dell'acqua ossigenata sul volframossalato calcico. Quest'ultimo composto, che finora non era stato preparato, fu ottenuto da noi precipitando una soluzione satura del volframossalato potassico, che è, com'è noto, poco solubile, con cloruro calcico. Si ebbe così un precipitato bianco cristallino fioccoso, che fu separato dalle sue acque madri e compresso fra carta.

Questo sale fu macinato in mortaio con poca acqua in presenza di un piccolo eccesso di H_2O_2 ottenendosi dissoluzione completa in liquido giallastro, da cui per aggiunta di alcool precipitò, piuttosto lentamente, l'ozosale. Questo, dopo raccolto e compresso fra carta, fornì all'analisi i risultati seguenti:

	Trovato	Calcolato
WO_3	60,0	58,9
O	4,07	4,06
C_2O_4	21,9	22,3
Ca O	14,5	14,2

I valori calcolati si riferiscono alla formula:



Per ciò che concerne i sali pei quali abbiamo ottenuto risultati meno soddisfacenti, ci limitiamo a dire che, per quanto riguarda l'ozovolframossalato di potassio, si è osservato che il comune volframossalato $K_2C_2O_4$, $WO_3 + H_2O$, che è assai poco solubile nell'acqua, si scioglie invece largamente in presenza di H_2O_2 , processo che può venire accelerato con mite riscaldamento. Da questo liquido, per aggiunta di alcool, si è ottenuto precipitato un sale, dove, a seconda dei risultati analitici, l'anidride tungstica, il residuo ossalico e l'ossigeno attivo sono contenuti nei rapporti $WO_3:C_2O_4:O = 1:1:1$, ma che contiene un difetto di potassio, e sembra quindi costituire un sale acido.

Relativamente all'ozovolframossalato di bario, un indizio indubbio della formazione di un ozosale si è osservato nel fatto che il volframossalato di bario, di per sè quasi insolubile, si scioglie facilmente nell'acqua contenente H_2O_2 . Peraltro i risultati analitici del sale che precipita da questa soluzione per azione dell'alcool non conducono ad una formula semplice: verosimilmente si tratta di un miscuglio.

Questi studi saranno continuati ed estesi ad altri derivati complessi del triossido di tungsteno.

Chimica. — *Fosfati acidi* (¹). Nota di N. PARRAVANO e A. MIELI, presentata dal Socio S. CANNIZZARO.

Alcuni fosfati hanno la proprietà di combinarsi con l'acido fosforico per dar luogo alla formazione di sali ultra acidi, di composti cioè i quali contengono una quantità di acido fosforico maggiore di quella che comunemente si trova nei fosfati.

Per primo Rammelsberg (²) ha descritto un sale di litio di questa specie $LiH_2PO_4.H_3PO_4 + aq$. In seguito Filhol e Senderens (³) hanno preparato un fosfato $Na_3PO_4.H_3PO_4.3H_2O$, e Staudenmayer (⁴) ha descritto i sali di potassio e di sodio corrispondenti al sale di litio ottenuto da Rammelsberg.

Come l'acido fosforico anche altri acidi organici e inorganici hanno la proprietà di unirsi ai loro sali: così gli acidi formico, acetico, ossalico, fluoridrico, iodico, nitrico, solforico, selenioso, possono tutti dare composti che per una molecola di sale ne contengono a seconda dei casi una, due, ed anche tre di acido.

Questa classe di composti fino ad ora era stata poco presa in considerazione, e solo negli ultimi tempi si è rivolta l'attenzione su di essi, in

(¹) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Roma.

(²) Pogg. Ann. 16, 694 (1882).

(³) C. R. 93, 388 (1882).

(⁴) Z. f. An. Ch. 5, 383 (1894).

maniera che oggi possediamo un discreto numero di lavori che ne hanno chiarito molto la natura ⁽¹⁾.

È stata fino ad ora opinione diffusa tra i più quella che considerava questi sali come combinazioni di una grande instabilità, capaci di esistere allo stato solido e non in soluzione.

Oggi invece non si riconosce alcuna differenza sostanziale fra questi e i veri sali complessi stabili in soluzione, come non se ne riconosce fra i sali doppi e i sali complessi. I sali acidi, sia quelli che risultano dalla saturazione incompleta degli acidi polibasici, sia quelli che si formano per unione dei sali neutri od acidi con altre molecole di acido, formano una classe unica di composti differenziati solo dal diverso grado di complessità che presentano in soluzione. Così accanto a quelli che si scompongono appena in contatto dell'acqua se ne trovano numerosi altri che hanno una notevole stabilità in presenza di essa: NaHSO_4 con l'acqua si scompone, e nella soluzione compaiono H-ioni dovuti alla presenza dell'acido solforico, mentre Na_2HPO_4 si scinde in 2Na^+ e HPO_4^{2-} ; $\text{KNO}_3 \cdot \text{HNO}_3$ si altera appena a contatto con piccole quantità di acqua, mentre $\text{KNO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$ si scioglie in poca acqua senza scomporsi, e solo per ulteriore aggiunta di questa si decompone.

Oggi si sa pure che quando un sale si può unire all'acido rispettivo in diverse proporzioni per dare origine a diversi sali ultra acidi, i rapporti di formazione e di scomposizione sono per questi gli stessi che per gli idrati e i sali doppi, perchè, astraendo dalla temperatura, dipende dalle quantità dei componenti se dalla soluzione si separa il sale neutro o un sale più o meno acido.

Noi siamo perciò attualmente abbastanza informati sulla natura di questi composti, e certo appare degno di interesse il venire completando le nostre conoscenze sopra di essi.

Per queste ragioni ci è sembrato opportuno studiare alcuni sali ultra acidi ai quali dà origine l'acido fosforico.

A questo scopo abbiamo preparato i tre fosfati $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, i due primi già ottenuti da Staudenmayer, il terzo ottenuto e analizzato da noi: e di questi tre sali abbiamo fatto uno studio completo, determinandone la solubilità in acido fosforico e il comportamento rispetto all'acqua.

Sale di sodio.

Lo abbiamo preparato mescolando quantità equimolecolari di fosfato monosodico e acido fosforico, concentrando fino a consistenza sciropposa, e lasciando in riposo. A poco a poco cristallizza il sale di sodio. Esso però in genere si separa con una certa difficoltà, essendo difficile il provocare una

⁽¹⁾ Per la letteratura v. in Koppel e Blumenthal, *Gleichgewichte im System* $\text{K}_2\text{O} - \text{CrO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Z. f. An. Ch. 53, 228 (1907).

buona cristallizzazione. Quando il liquido è troppo concentrato col raffreddamento si rapprende in un vetro trasparente, e allora occorre addizionarlo di un po' di acqua e tornarlo a fondere per farlo cristallizzare.

Il sale si presenta in forma di aghi allungati, oppure in prismetti piccoli, splendenti, riuniti a rosetta. È molto deliquescente.

All'analisi ha dato questi risultati:

P_2O_5	65,37
Na_2O	14,41

i quali portano alla formola $NaH_2PO_4 \cdot H_3PO_4$ già stabilita da Staudenmayer e per la quale si calcola $P_2O_5 = 65,12$, e $Na_2O = 14,23$.

Quando viene riscaldato, si conserva inalterato fino a $126^{\circ},5 \pm 0,5$. A questa temperatura fonde interamente in un liquido omogeneo.

Per determinarne la solubilità in acido fosforico abbiám dovuto prepararci dell'acido fosforico perfettamente anidro; e questo, a dir la verità, non è compito molto facile se si seguono le prescrizioni che ordinariamente si trovano riportate nei trattati.

Generalmente, per privare dell'acqua l'acido fosforico si consiglia di scaldarlo a lungo in stufa a 150° e non oltre. A questo modo però noi ci siamo assicurati che non si riesce ad avere acido fosforico privo di acqua; è opportuno invece riscaldare fra 150° e 160° , fino a che si inizia la formazione di acido pirofosforico. Si fa cristallizzare in parte lo sciroppo che si ottiene, si succhia alla pompa la massa cristallina, e questa si conserva nel vuoto sopra anidride fosforica. A questo modo noi abbiamo ottenuto un acido perfettamente esente di acido pirofosforico, e che fonde a $40^{\circ},6$.

Berthelot aveva trovato come punto di fusione $40^{\circ},75$ ⁽¹⁾, Thomsen $38^{\circ},6$ ⁽²⁾, e Rosenheim ⁽³⁾ il valore certo troppo basso di 35° . Queste differenze sono naturalmente dovute alla presenza di acqua, la quale anche in piccola quantità abbassa notevolmente il punto di fusione dell'acido fosforico.

Con l'acido fosforico a punto di fusione $40^{\circ},6$ da noi preparato, abbiamo eseguito le determinazioni di solubilità, mettendo assieme acido e sale in quantità esattamente pesate dentro tubetti di vetro che chiudevamo alla lampada. Questi tubetti prima li scaldavamo per fonderne il contenuto e avere così un miscuglio omogeneo; poi li raffreddavamo per far di nuovo solidificare il miscuglio, e quindi li mettevamo ad agitare in un bagno di acqua o di soluzione di cloruro di magnesio. Il bagno veniva scaldato lentissimamente: come temperatura di equilibrio si assumeva quella a cui scompariva l'ultima traccia di solido.

⁽¹⁾ Abeggs Handbuch, III B., 3 Teil, pag. 439.

⁽²⁾ Ibid.

⁽³⁾ Berichte, 39, 2840 (1906).

Abbiamo ottenuto così i dati riportati nella tabella seguente:

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ % in peso	NaH_2PO_4 % in peso	Temperature di saturazione
52,72	29,02	98,5°
69,59	38,31	111,0
77,55	42,69	119,0
81,71	44,98	122,0
87,20	48,01	123,0

Se con questi dati si rappresentasse graficamente la solubilità di $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ in acido fosforico, si avrebbe una curva la quale non presenta particolarità notevoli.

Questo fosfato di sodio è stabile in presenza di una certa quantità di acqua, e solo con quantità maggiori di essa si scompone.

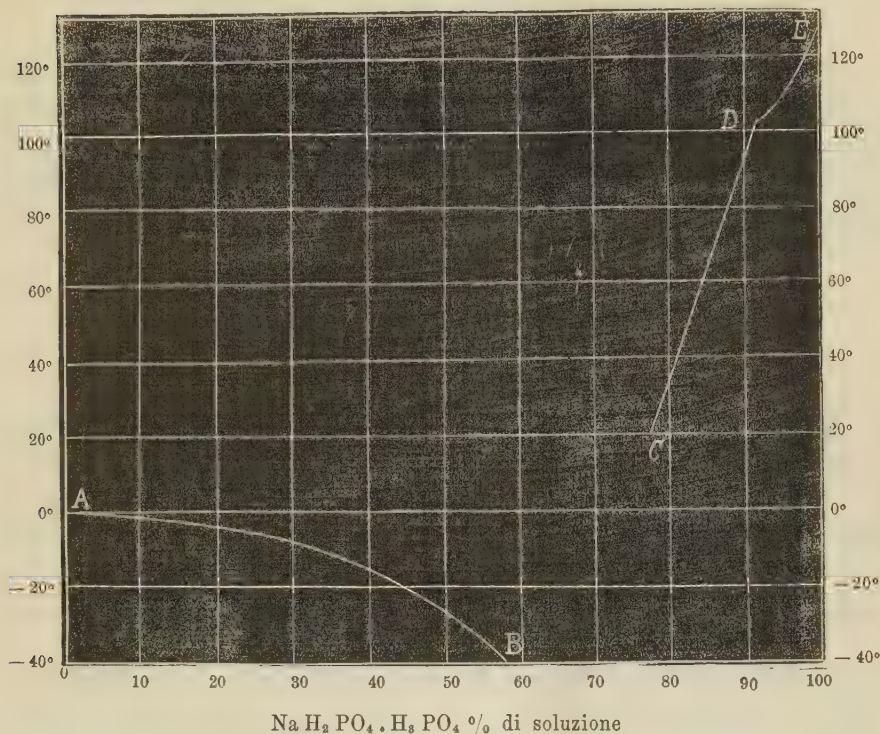
Per studiare il comportamento di fronte all'acqua tanto di questo sale, quanto di quelli di potassio e di ammonio di cui parleremo in seguito, abbiamo operato come per le solubilità in acido fosforico. Le temperature di equilibrio si sono stabilite a questo modo: si scaldava fino a che qualche traccia di solido rimaneva ancora indisciolta, e si notava la temperatura; raggiunto questo punto, s'incominciava ad abbassare la temperatura del bagno, e, sempre agitando, si notava il punto in cui i cristallini del solido incominciavano a crescere. Come temperatura di saturazione si assumeva la media tra queste due temperature limiti.

Nei casi nei quali la cristallizzazione non tornava a compiersi facilmente per raffreddamento, abbiamo assunto come temperatura di equilibrio quella a cui sparivano le ultime porzioni di sostanza solida. Naturalmente in questi casi si procedeva con lentezza massima nel riscaldamento appunto in vicinanza della temperatura di equilibrio.

Le temperature corrispondenti a separazione di ghiaccio sono state determinate col metodo crioscopico ordinario.

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ % in peso	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ % in molecole	Temperature di saturazione
0	0	0°
20,77	1,81	— 5,7
26,92	2,95	— 7,9
34,15	4,11	— 11,4
56,66	9,75	circa — 38
70,52	16,50	—
80,46	25,39	34,0
81,82	27,11	41,0
83,68	29,75	51,7
87,48	36,62	79,7
88,65	39,22	85,0
91,47	46,98	101,7
92,67	51,09	104,5
95,79	65,28	110,0
95,86	65,68	110,7
97,99	80,12	119,0
100,00	100,00	126,5

Questi numeri ci permettono di costruire il seguente diagramma.



L'ascissa dà le concentrazioni in sale $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ per cento grammi di soluzione, e l'ordinata dà le temperature di equilibrio.

Le temperature di equilibrio qui prese in considerazione si riferiscono a soluzioni acquose contenenti NaH_2PO_4 e H_3PO_4 in quantità equimolecolare, perchè noi abbiamo determinato le temperature a cui sparisce la fase solida in miscugli di sale $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ e acqua.

Come si vede, compaiono nel diagramma tre curve distinte: AB lungo la quale si separa ghiaccio, CD che corrisponde alla separazione di NaH_2PO_4 , e DE che corrisponde a $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ come fase solida. Della esistenza di quest'ultimo come fase solida lungo DE ci siamo assicurati con l'esame diretto del solido che è in equilibrio con le soluzioni a quelle concentrazioni.

Il punto d'incontro della CD con la AB non fu potuto trovare sperimentalmente, perchè al di sotto delle temperature indicate nel diagramma le soluzioni si rapprendono in un vetro trasparente senza alcun accenno a cristallizzare.

Sale di potassio.

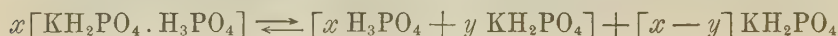
È stato preparato nella stessa maniera del sale di sodio. Qualche volta dal liquido denso si separano cristalli di KH_2PO_4 facilmente riconoscibili dalla forma cristallina; ma più spesso cristallizza lentamente $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ in aghi lunghissimi perfettamente simili a quelli del sale di sodio. Anche esso entra subito in deliquescenza all'aria.

All'analisi ha dato:

P_2O_5	60,44
K_2O	20,38

Questi dati portano alla formola $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, pure essa stabilita già da Staudenmayer, per la quale si calcola $\text{P}_2\text{O}_5 = 60,64$ e $\text{K}_2\text{O} = 20,13 \%$.

Per questo sale Staudenmayer dà 127° come punto di fusione. Noi invece abbiamo osservato che a $127^\circ,5$ il sale subisce solo una fusione parziale: si forma un liquido che è una soluzione di KH_2PO_4 in H_3PO_4 e resta solido un po' di KH_2PO_4 . La trasformazione può rappresentarsi a questo modo:



Continuando a scaldare, a 139° il KH_2PO_4 scompare tutto per completa soluzione e si ottiene un liquido limpido.

Come per il sale di sodio, anche per questo di potassio abbiamo stabilito una serie di temperature di saturazione in miscugli di sale e di acido fosforico.

$\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ % in peso	KH_2PO_4 % in peso	Temperature di saturazione
18,17	10,56	$38,5^\circ$
58,42	33,97	84,0
77,53	45,08	110,0
89,26	51,90	126,5

Il comportamento di questo sale rispetto all'acqua è stato studiato allo stesso modo che per il sale di sodio. Ecco le temperature di equilibrio per una serie di soluzioni che contengono tutte KH_2PO_4 e H_3PO_4 nello stesso rapporto.

$\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ % in peso	$\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ % in molecole	Temperature di saturazione
0	0	0°
3,337	0,27	— 0,6
8,284	0,69	— 1,7
12,13	1,05	— 2,5
20,50	1,94	— 5,7
29,43	3,11	— 6,7
36,98	4,32	— 9,2
45,80	6,10	circa 0
50,33	7,21	+ 10,9
68,44	14,30	65,2
72,43	16,81	78,0
77,60	21,05	87,5
85,88	31,86	105,5
92,18	47,57	120,0
95,73	63,31	134,5
96,10	65,47	135,0
98,85	88,88	137,5
100,00	100,00	139,0

La curva che si può costruire con questi numeri si riferisce tutta a separazione di ghiaccio e di KH_2PO_4 .

Sale di ammonio.

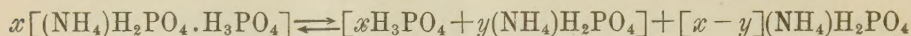
Staudenmayer aveva solo accennato alla possibile esistenza di un sale di ammonio simile a quelli di potassio e di sodio; e infatti noi lo abbiamo ottenuto sciogliendo a caldo la quantità necessaria di $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ in acido fosforico. Ha la forma di aghetti piccoli, splendenti, estremamente deliquescenti. Il sale preparato di recente è perciò sempre umido e dà all'analisi una quantità di P_2O_5 un po' inferiore al calcolato; solo dopo lunga dimora sopra l'anidride fosforica si riesce a togliergli tutta l'umidità e ad avere un sale perfettamente secco.

L'analisi di esso ci ha dato i seguenti risultati:

P_2O_5	66,27
$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	12,15

Al sale spetta perciò una formola simile a quella dei sali di potassio e di sodio: $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, per la quale si calcola $\text{P}_2\text{O}_5 = 66,65$ e $(\text{NH}_4)_2\text{O} = 12,25$ %.

Scaldando il sale da solo, fra 77° e 78° esso subisce una fusione parziale dando una soluzione di fosfato monoammonico in acido fosforico, mentre resta nel fondo il fosfato monoammonico solido. La trasformazione che qui si compie, come nel caso del potassio, è rappresentata dall'equazione:



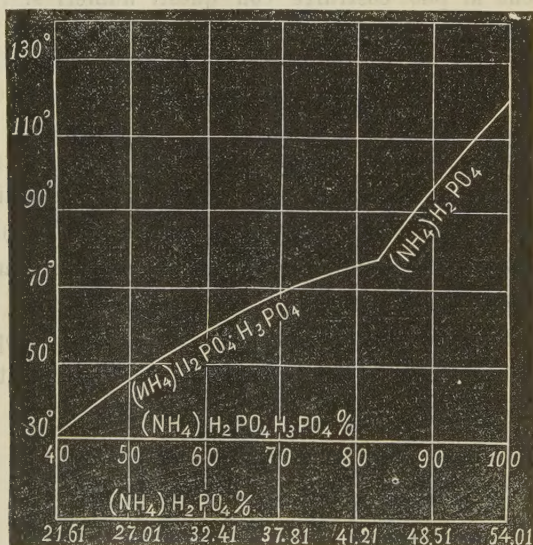
Elevando la temperatura la parte solida va man mano diminuendo finchè a 118° è tutto sciolto.

La solubilità in acido fosforico l'abbiamo determinata allo stesso modo che per i sali di sodio e di potassio.

Ecco i valori che abbiamo ottenuti:

$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ % in peso	$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ % in peso	Temperature di saturazione
41,85	22,60	33°
46,94	25,35	43,1
53,54	28,91	50,2
69,73	37,67	67,9
82,63	44,63	77,5
84,69	45,74	80,5
89,06	48,10	91

Con questi numeri possiamo costruire la curva di solubilità del sale di NH_4 in acido fosforico.



Come si vede, la curva presenta due rami che si incontrano a 78°, il punto di trasformazione del sale. Lungo un ramo si separa $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$; lungo l'altro $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$.

Come per i sali di sodio e di potassio anche per questo di ammonio abbiamo determinato una serie di temperature di equilibrio per soluzioni che contengono acido e sale nello stesso rapporto.

$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ % in peso	$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ % in molecole	Temperature di saturazione
64,10	13,11	48,5°
74,07	19,47	66,2
84,48	31,53	92,5
86,38	34,91	97,0
92,58	51,34	109,8
95,80	65,87	112,8
100,00	100,00	118

Da questi numeri si rileva che a contatto dell'acqua il sale di ammonio si decompone rapidamente.

E. M.

